

3/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000615423

WPI Acc No: 1968-60553P/196800

Composition for filling teeth

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Number of Countries: 009 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
NL 6514370	A					196800 B
AU 6566253	A					196801
BE 671908	A					196801
DD 56895	A					196801
DE 1492040	A					196801
FR 1460143	A					196801
GB 1129525	A					196801
JP 69019388	B					196801
SU 212171	A					196801

Priority Applications (No Type Date): US 64409564 A 19641106

Abstract (Basic): NL 6514370 A

Composition for filling cracks

Composition for filling teeth is made from an optically refractive and dispersing composition which is hardenable in situ, which in principle contains no coloured pigments and in fact consists of a number of essentially independent transparent and colourless phases with refractive indices between which a so-called relation exists. After hardening a transparent product is formed, whereby at least one phase is continuous and sticks to the tooth substance before and after hardening, and serves in combination with the discontinuous phases to provide such optical properties that the filling imitates the colour of the tooth surface and looks like normal tooth enamel of matching colour.

Derwent Class: A00

?

51

Int. Cl.:

A 61 k

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 30 h - 12/02

53

54

55

56

57

Offenlegungsschrift 1 492 040

Aktenzeichen: P 14 92 040.2 (M 67187)

Anmeldetag: 5. November 1965

Offenlegungstag: 24. April 1969

Ausstellungspriorität: —

58

Unionspriorität

59

Datum:

6. November 1964

12. Oktober 1965

60

Land:

V. St. v. Amerika

61

Aktenzeichen:

409564

495300

62

Bezeichnung:

Zahnfüllmasse

63

Zusatz zu:

—

64

Ausscheidung aus:

—

65

Anmelder:

Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minn.
(V. St. A.)

Vertreter:

Ruschke, Dr.-Ing. H.; Agular, Dipl.-Ing. H.; Patentanwälte,
8000 München

66

Als Erfinder benannt:

Chang, Robert W. H., Saint Paul, Minn. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 5. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 492 040

Augusta-Viktoria-Straße 65
Pat.-Anw. Dr. Ruschke
Telefon: 0311/69 70 21
69 74 48
Postcheckkonto:
Berlin West 74 94
Bankkonto:
Bank f. Handel u. Industrie
Depositenkasse 82
Berlin 83
Teplitzer Straße 42
Kto. 32 7008
Telegrams-Adresse:
Quadratur Berlin

Ing. HANS RUSCHKE
Dipl.-Ing. HEINZ AGULAR
PATENTANWÄLTE

1492040

6 MÜNCHEN 27
Pienzenauer Straße 2
Pat.-Anwalt Agular
Telefon: 0811/48 03 24
48 72 58
Postcheckkonto:
München 682 77
Bankkonto:
Dresdner Bank
München
Dep.-Kasse, Leopoldstraße
Kto. 69 515
Telegrams-Adresse:
Quadratur München

NEUE UNTERLAGEN

M 1887

P 14 92 040.2

Minnesota Mining and Manufacturing Company, Saint Paul,
Minnesota 55101, V.St.A.

Zahnfüllmasse

Die Erfindung betrifft Zahnfüllmassen, insbesondere eine Zahnfüllmasse, die das natürliche Zahnmaterial nachzuahmen vermag bzw. sich von selbst an dessen Farbe anpaßt.

Zum Zahnfüllen sind die verschiedensten Materialien und Prüfverfahren beschrieben worden, vgl. z.B. "Guide to Dental Materials", 2. Auflage, 1964, American Dental Association, Chicago, Illinois, V.St.A.. Die älteren Metallfüllungen können sich der Zahnfarbe nicht anpassen. Zum Füllen der Vorderzähne befinden sich daher zur Zeit Silikatzemente und - zu einem geringeren Maße - vollkommen aus Kunststoffen bestehende Direktfüllharze in allgemeiner Anwendung. Zur Verbesserung der Eigenschaften von Direktfüllharzen ist vorgeschlagen worden, Füllstoffe, wie pulverförmige geschmolzene Kiesel-

909817/0683

säure und dgl., in diese Polymerisate einzuverleiben, vgl. z.B. die USA-Patentschrift 3 066 112. Es bleibt jedoch auch dann noch erforderlich, zur Nachahmung der natürlichen Zahnfärbung Pigmente zuzusetzen, wobei noch zu beachten ist, daß die Farbschattierungen der Zähne nicht nur mit den Lebensjahren variieren, sondern auch über die Oberfläche eines einzelnen Zahnes. Weiterhin ist die Färbtönung der Füllmasse vor dem Härten oftmals nicht genau die gleiche wie nach dem Härten bzw. nach dem Altern. Die bisher geübte Verfahrensweise, zur Farbanpassung von Zahnfüllungen Pigmente zu der Füllmasse zu geben, hat daher bestimmte grundsätzliche Nachteile.

Erfindungsgemäß wird zum ersten Male eine praktisch unpigmentierte Zahnfüllmasse vorgeschlagen, die zum Typ der Direktfüllharze gehört und zum Füllen und Nachahmen der Farbe von Vorderzähnen mit den verschiedenartigsten Zahnschmelzschattierungen und -Farbtönungen geeignet ist. Die aus diesen Füllmassen gebildeten gehärteten Füllungen nehmen die Färbung des Zahnschmelzes rund um die Füllungen an bzw. ahmen sie nach.

Die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen besitzen einen völlig neuartigen Effekt; sie besitzen die Fähigkeit zur Farbnachahmung bzw. Farbanpassung an das natürliche Zahnmaterial. Die erfindungsgemäß hergestellten Füllungen können dem Zahnschmelz nicht nur in Bezug auf Gefüge bzw.

physikalische Beschaffenheit und allgemeines Aussehen sehr nahe, sondern besitzen weiterhin die Eigenschaft, sich dem umgebenden Zahnschmelz anzupassen, indem sie dessen natürliche Farbe annehmen. Die erfindungsgemäß erhaltenen Füllungen sind in ästhetischer Hinsicht den bisher bekannten Füllungen überlegen, da diese neuartigen Füllungen die Farbtönungen ihrer Umgebung annehmen und nicht von Pigmenten abhängig sind, um die Farbschätzung zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird zum ersten Male ein Verfahren zur Wiederherstellung der normalen Konturen eines Zahnes, der in seinem Schmelz Lücken aufweist, vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf das Zahnbein und auf den Zahnschmelz die diese Lücke umgeben, eine sofort härtbare Masse aufbringt, die aus einer praktisch unpigmentierten Kombination von praktisch farblosen festen Teilchen und einem praktisch farblosen Bindemittel besteht. Diese Kombination besitzt derartige optische Eigenschaften, daß sie beim Härten die Färbung der umgebenden Zahnsubstanz annimmt.

Diese Massen sind derart vielseitig, daß sie in der allergrößten Mehrzahl der klinisch erprobten Fälle die Farbe des umgebenden Zahnmaterials in ihrem praktisch unpigmentierten Zustand vollkommen nachahmen. Auf diese Weise wird der Zahnarzt von der gegenwärtig erforderlichen

Arbeit befreit, zur Anpassung an die jeweilige Zahnfarbe geeignet pigmentierte Pulver auszuwählen und beizumischen. Bei diesen neuartigen, anpassungsfähigen Füllmassen besitzt ein und dieselbe Füllmasse die Fähigkeit, sich nahezu jeder Zahnschmelzschattierung und -farbe anzupassen. Wie ein Chamäleon nimmt die Füllung die Farbe ihrer Umgebung an. Diese neuartigen Füllungen ähneln dem Zahnschmelz weiterhin in ihren allgemeinen Eigenschaften, wie z.B. der Oberflächenbeschaffenheit bzw. -rauheit.

) Die optischen Eigenschaften dieser anpassungsfähigen Füllmassen werden erreicht, ohne daß Verschlechterungen in bezug auf die anderen erforderlichen Eigenschaften in Kauf genommen werden müssen, wie z.B. in bezug auf die angemessene Festigkeit bei Zugbeanspruchung und bei Druckbeanspruchung, die Zähigkeit und die Feuchtigkeitsbeständigkeit; und in bezug auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten, der nicht zu sehr von demjenigen des natürlichen Zahnmaterial abweichen darf. Darüberhinaus verfärben sich die erfindungsgemäßen Füllmassen nicht, zeigen beim Härten bzw. Polymerisieren keine übermäßigen Volumenänderungen und haften zähe an dem Zahn bzw. einem geeigneten Grundierüberzug bzw. Zahnausstrich, so daß Feuchtigkeit praktisch gar nicht eindringen kann.

) Die lichtbrechenden und lichtstauenden, an Ort und Stelle härtbaren Zahnfüllmassen der Erfindung

sind von farbigen Pigmenten praktisch frei und bestehen im wesentlichen aus praktisch unabhängigen, durchsichtigen und farblosen Phasen, deren Brechungsindices nach dem Härten in Kombination eine durchscheinende Masse ergeben. Die eine dieser Phasen ist flüssig und ist vor und nach dem Härten zusammenhängend bzw. kontinuierlich und haftfähig an der Zahnschmelz. Diese flüssige, kontinuierliche Phase liegt in den erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen in Kombination mit festen, diskontinuierlichen Phasen vor, die nach dem Härten dazu dienen, das einfallende Licht bei praktisch jedem Lichteinfallswinkel von der Außenfläche zu den eingeschlossenen, unter der Füllung liegenden Zahnoberflächen zu leiten und das von diesen Zahnoberflächen reflektierte Licht ohne Zerlegung in die Spektralfarben und ohne Fokussierungseffekte wieder an die Außenfläche zurückzuleiten. Auf diese Weise besitzt die Füllung die Fähigkeit, sich der Färbung der Zahnoberfläche anzupassen und den normalen Zahnschmelz der jeweils vorliegenden Färbung nachzunahmen.

Zahnfüll- bzw. -wiederherstellungsmassen (die beiden Ausdrücke werden hier austauschbar benutzt) mit Anpassungseigenschaften können hergestellt werden, indem man ein flüssiges, praktisch farbloses, härtbares Binde-

mittel, einen festen, farblosen und durchsichtigen, kugelförmigen Füllstoff und einen praktisch farblosen und durchsichtigen Zwischenraumfüllstoff vermischt. Das flüssige Bindemittel und die Füllstoffe sollten Brechungsindices aufweisen, die sich zumindest in geringerem Maße unterscheiden, wie z.B. um etwa 0,005, aber nicht so weit voneinander abweichen, daß die Mischung aus Bindemittel und Füllstoffen bei einer Dicke von etwa 1,5 mm undurchsichtig erscheint. Beim Mischen und Härten bilden die Zahnfüllmassen der Erfindung eine durchscheinende feste Masse. Obgleich die erfindungsgemäßen Massen von Pigmenten praktisch frei sind, können bei bestimmten Anwendungszwecken geringe Mengen an Pigmenten einverleibt werden, um den Grundfarbton der Masse zu tönen. Die in solchen Fällen angewendete Pigmentmenge sollte so gering sein, daß sie den durchscheinenden Charakter nicht wesentlich ändert und die Anpassungseigenschaften der Masse nicht beeinflußt.

Da die erfindungsgemäßen, anpassungsfähigen Zahnfüllmassen nicht unbedingt in den Undurchsichtigkeitsbereich fallen, der gemäß dem Dental Association Test No. 9 als annehmbar angesehen wird, wurde zur Messung der Undurchsichtigkeit dieser anpassungsfähigen Massen eine andere Meßskala entwickelt. Diese neuartige Undurchsichtigkeitskala, die für anpassungsfähige Füllmaterialien

gültig zu sein scheint, beruht auf der Verwendung eines gegossenen Keils aus dem gehärteten Füllmaterial, der geglättete bzw. zumindest gleichmäßig abgeschliffene Oberflächen aufweist. Diejenige Zone entlang des Keils, bei der zuerst 1 mm breite, 1 mm voneinander entfernte schwarze Linien feststellbar sind, wird im Anschluß hieran als "Klarheitsindex" bezeichnet. Ein Keil mit einem Zuspitzungsgrad von 1 : 30 weist eine ausreichend allmähliche Zuspitzung auf, um eine zufriedenstellende Skala zu ergeben. Die Dicke des Keils nimmt über seine Länge, die 9 cm beträgt, von 0 auf 3,0 mm zu. Die exakte Breite ist nicht von Bedeutung, doch ist eine Breite von etwa 10 - 15 mm geeignet. Der Klarheitsindex des gehärteten Materials, aus dem der Keil besteht, wird vom dickeren Ende in cm gemessen. Wenn ein Keil aus einer gehärteten Masse einen Klarheitsindex von etwa 4,5, wie z.B. von 4,0 bis 5,0, aufweist, so liegt nach den bisherigen Erfahrungen eine Masse mit dem gewünschten Maß an Undurchsichtigkeit vor.

Die erfindungsgemäßen, anpassungsfähigen Zahnfüllmassen können hergestellt werden, indem man etwa 50 - 90 % des festen Füllstoffes und 10 - 50 % des härtbaren Bindemittels miteinander kombiniert. Dabei handelt es sich um Angaben in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse, das mit 100 Gew.-% angenommen wird.

909817/0683

Obgleich das feste Füllstoffmaterial theoretisch ganz aus praktisch durchsichtigen und farblosen kugelförmigen Teilchen in passender Größe (je nach den praktischen Erfordernissen) bestehen kann, ist es im allgemeinen erwünscht, eine Mischung aus kugelförmigen Füllstoffen und Zwischenraumfüllstoffen zu verwenden, wie oben bereits angegeben wurde. Bei den zur Zeit bevorzugten Zwischenraumfüllstoffen handelt es sich um anorganische glasartige Fasern von kurzer Länge. Im allgemeinen ist die Länge dieser Fasern größer als und der Durchmesser kleiner als der Durchmesser zumindest eines Teils der kugelförmigen Füllstoffteilchen. Zu glasartigen Fasern gehören insbesondere Glasfasern, wie z.B. Glaswolle, die im Handel in Stapellängen erhältlich ist. Anstelle von oder in

Kombination mit derartigen Fasern können auch Zwischenraumfüllstoffe anderer Art und Gestalt verwendet werden, die praktisch farblos sind und Brechungsindex in den gewünschten Bereichen aufweisen. So ist als Zwischenraumfüllstoff z.B. ein Gemisch aus Fasern und gepulvertem Lithiumaluminiumsilikat recht wirksam. Der praktisch durchsichtige und farblose kugelförmige Füllstoff kann so gewählt werden, daß er einen verhältnismäßig geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist, wodurch ein Ausgleich für die verhältnismäßig hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten geschaffen wird, wie sie die im allgemeinen

909817/0683

als Bindemittel verwendeten polymeren Materialien aufweisen. Das wichtige Merkmal ist jedoch der durchscheinende bzw. durchsichtige Charakter, da hierdurch in wirksamer Weise die Färbung des umgebenden natürlichen Zahnmaterials auf und durch die fertige Füllung übertragen wird. Die anorganischen Füllstoffe werden so gewählt, daß sie eine Härte aufweisen, die derjenigen des Zahnschmelzes vergleichbar ist. Für diesen Zweck ist eine Härte von etwa 5 - 7 auf der Mohs'schen Skala besonders geeignet. Diese Härte umfassen im Härtebereich zahlreicher glassartiger Materialien. Der hier verwendete Begriff "kugelförmiger Füllstoff" bezieht sich insbesondere auf kugelförmige Teilchen mit einem Durchmesserbereich von etwa 5 - 100 μ und vorzugsweise auf Teilchen unterhalb etwa 0,037 mm Lichter Durchdringbarkeitsweite, d.h. innerhalb des Bereichs von etwa 5 - 30 μ . Die durch die Verwendung von glasartigen, kugelförmigen Teilchen erzielten Vorteile bestehen darin, daß die einzelnen Teilchen isotrop sind und sich daher gleichmäßig abnutzen. Die Kugelform bietet den Vorteil einer optimalen Bruchfestigkeit. Sie üben weiterhin eine geringe Abriebwirkung auf die bei den zahnärztlichen Arbeiten verwendeten Metallspatel aus.

Im allgemeinen handelt es sich bei den kugelförmigen Teilchen, die am brauchbarsten sind, um solche mit Brechungsindices von etwa 1,50 - 1,55, obgleich unter

den hier beschriebenen Bedingungen auch glasartige kugelförmige Teilchen anderer Brechungsindices verwendet werden können. Aber selbst innerhalb dieses bevorzugten Bereiches sind identische Brechungsindices der glasartigen Fasern, des anorganischen teilchenförmigen Materials und des Bindemittels zu vermeiden. Geeignete glasartige kugelförmige Teilchen mit Brechungsindices in diesem bevorzugten Bereich sind im Handel unter den folgenden Bezeichnungen erhältlich:

"Superbrite" (Minnesota Mining and Manufacturing Company)

"Catathote" (Catathote Corp.),

"Flex-o-lite" (Flex-o-lite Corp.),

"Prismo" (Prismo Corp.).

Die glasartigen Fasern und die teilchenförmigen Materialien werden vorzugsweise mit einem Grundiermaterial behandelt, um die Haftung des polymeren Bindemittels an diesen Materialien zu fördern. Zu derartigen Grundiermitteln gehören z.B. Komplexe von Chromtrichlorid mit Methacrylsäure, Thioglykolsäure oder p-Aminobenzoesäure sowie Silane wie γ -Methacryloxy-propyl-, 3,4-Epoxycyclohexyl-äthyl-, Glycidoxypropyl- und Äthyldiaminopropyl-trimethoxysilan und Tris-(2-methoxyäthoxy)-vinylsilan. Diese Behandlung scheint keinen Einfluß auf die gewünschten optischen Eigenschaften dieser Massen zu haben, sondern gewährleistet eine gute Verbindung mit dem organischen Bindemittel.

909817/0683

Das Bindemittel kann jedes polymerisierbare Bindematerial sein, das flüssig und mit den Bedingungen in der Mundhöhle verträglich ist und sich unter diesen Bedingungen (vorzugsweise ohne Unbequemlichkeiten für den Patienten) zu einem festen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb des normalen Bereichs der Mundtemperaturen polymerisieren läßt.

Die Beziehung zwischen den Brechungsindices der Füllstoffe und des polymeren Bindematerials muß so gehalten werden, daß zwischen den Brechungsindices von Füllstoff und Bindemittel stets eine Differenz besteht. Diese Differenz sollte nicht weniger als 0,15 betragen und beträgt vorzugsweise weniger als 0,1 Brechungsindexeinheiten zwischen den Durchschnittswerten der beiden Phasen.

Ein zur Zeit bevorzugtes polymerisierbares Bindemittel enthält das durch Umsetzung von Glycidylmethacrylat und Bisphenol A oder einem anderen Bisphenol in Gegenwart einer Base, wie z.B. Dimethyl-p-toluidin, hergestellte Bisacrylatmonomere, das einen geringen Prozentgehalt an Epoxydesauerstoff entweder als Restanteil oder infolge besonderen Zusatzes aufweist. So wurden z.B. die in den Bindemitteln der weiter unten folgenden Beispiel 1 und 2 verwendeten Harze durch Erhitzen von 313 Teilen Glycidylmethacrylat und 228 Teilen 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan,

d.h. Bisphenol A, mit 2,7 Teilen Dimethyl-p-toluidin unter Rühren auf 60°C für einen Zeitraum von 48 Stunden hergestellt. Das erhaltene Harz enthält eine geringe Menge (0,58 %) freie Epoxydgruppen und wird in den folgenden Beispielen direkt verwendet. Der Epoxydgehalt kann weiter erhöht werden, indem man nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches geringe Mengen Glycidylmethacrylat zugibt. Das Vorhandensein des geringen Gehaltes an Epoxydsauerstoff scheint zu einer besonders wirksamen Haftung an der Zahesubstanz und an dem Füllstoff zu führen.

Derartige polymerisierbare Massen und die erhaltenen Polymerisate weisen im allgemeinen Brechungsindices im Bereich von 1,50 - 1,55 auf. Materialien mit Brechungsindices außerhalb dieses Bereiches sind ebenfalls leicht erhältlich, wie z.B. durch Einverleibung von halogensubstituierten Materialien oder durch Verwendung von Polymerisaten mit geringem Gehalt an aromatischen Ringen.

Borhaltige Komplexe, wie z.B. der Diäthylamin-komplex von Bortrifluorid, und Komplexe von Basen, wie z.B. von Aminen oder von Natriumhydroxyd, mit Triarylboranen, wie z.B. der Triphenylboran-Ammoniak-Komplex, können als Prokatalysatoren oder latente Katalysatoren einverleibt werden. Promotoren bzw. Beschleuniger, wie z.B. Dimethyl-p-toluidin, können ebenfalls einverleibt werden. Es können dann zweiteilige Systeme rezeptiert werden, so daß die

909817/0683

Füllstoffe, die Monomeren und die Katalysatoren, Promotoren und Prokatalysatoren in beständiger Weise auf die beiden Teile verteilt sind, damit keine vorzeitige Reaktion eintritt. Z.B. kann der Katalysator in einen Teil der flüssigen Monomerenmasse mit einer ausreichenden Menge eines sauren Monomeren kombiniert werden, um die Base des Prokatalysators bzw. des Beschleunigers zu neutralisieren. Der andere Teil des Systems kann dann eine weitere Menge der flüssigen Monomerenmasse zusammen mit anderen Bestandteilen und der gesamten Menge der Füllstoffe enthalten. Andere Kombinationen liegen für den Fachmann auf der Hand.

Beispiel 1

Unter Verwendung des oben beschriebenen, durch Umsetzung von Glycidylmethacrylat und 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan erhaltenen Bisacrylatharzes mit einem Brechungsindex $n_D = 1,55$ als Grundlage für das polymere Bindemittel wurden Mischungen hergestellt. Das Bindemittel enthielt 89 Gewichtsteile des Bisacrylatharzes, 10 Gewichtsteile Methylmethacrylat und 1 Teil Triphenylboran-Ammoniak-Komplex. Der Gehalt an Dimethyl-p-toluidin wird durch weitere Zugaben auf etwa 0,83 % erhöht. Die Herstellung der anpassungsfähigen Zahnfüllmasse geschieht wie folgt:

Zunächst werden 30 Gewichtsteile des polymeren Bindemittels mit 70 Gewichtsteilen Glaskügelchen bzw.

Glasperlen mit einer Größe von 18 - 40 μ und einem Brechungsindex $n_D = 1,52$ (im Handel unter der Bezeichnung "Superbrite 380" erhältlich) kombiniert. Die Glaskügelchen sind mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan vorbehandelt worden, indem 1 Gewichtsteil einer 1 %igen Lösung des Silans in 0,1 % iger wässriger Essigsäure auf 3 Gewichtsteilen der Kügelchen verdampfen gelassen wurde.

Sodann werden 64 Gewichtsteile 0,4 mm langer und etwa 13 μ Durchmesser aufweisender Glasstapelfasern ($n_D = 1,516$), die ebenfalls in der vorstehend beschriebenen Weise grundiert worden sind, mit 36 Gewichtsteilen des gleichen polymeren Bindemittels vermischt. 30 Gewichtsteile dieser letzteren Mischung, die die Fasern enthält, werden mit 70 Gewichtsteilen der Mischung vermischt, die die Kügelchen enthält.

Die Mischarbeitgänge werden unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß ein Lufteinbruch auf einem Minimum gehalten wird, und zwar durch Mahlen oder durch langsames Drehen eines geschlossenen Behälters, der die Bestandteile enthält, über einen längeren Zeitraum. Es ist nicht notwendig, daß die Bestandteile in irgendeiner speziellen Reihenfolge miteinander vermischt werden oder daß zwei gesonderte Gemische hergestellt werden. Die gleichen Ergebnisse werden vielmehr auch erhalten, wenn 40 Gewichtsteile

der Kügelchen, 19,2 Gewichtsteile der Glasstapelfasern und 31,8 Gewichtsteile des polymeren Bindemittels kombiniert werden.

Diese erfindungsgemäße Masse wird zum Füllen von Zähnen verwendet, indem die Zahnhöhlungen nach Vorbereitung, d.h. nach Ausstreichen, gefüllt werden. Es werden 1,5 g der beschriebenen Masse mit 1 Tropfen (etwa 23 mg) einer 5 %igen Lösung von Benzoylperoxyd in einem Gemisch aus 1 Teil Methylmethacrylat und 3 Teilen Methacrylsäure auf einer Glasplatte mit Hilfe eines Spatels vermischt; die Mischung wird dann sofort in die Zahnhöhle gebracht. Das Gemisch läßt sich nach 3 - 4 Minuten nicht mehr bearbeiten. Nach etwa 10 Minuten läßt es sich nach gewöhnlichen Verfahren polieren bzw. glattschleifen. Die Füllung paßt sich der Zahnunggebung vollkommen an und ahmt deren Farbe nach.

Beispiel 2

Andere Massen wurden aus dem gleichen Bindemittel in ähnlicher Weise hergestellt, indem die Mengenteile an Fasern und kugelförmigen Teilchen variiert wurden. Proben dieser Massen wurden in der oben beschriebenen Weise polymerisiert und nach üblichen Verfahren mit Hilfe eines Fräsbearbeiters poliert, Sodann wurde mit der Zungenspitze auf Rauigkeit geprüft. Die Mengenteile

909817/0683

(in Gewichtsteilen) und Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

<u>Gewichtsteile Glasfasern</u>	<u>Gewichtsteile Kügelchen</u>	<u>Gewichtsteile Harz</u>	<u>Rauigkeit</u>
0	70	30	rauh
6,4	63	30,6	rauh
12,8	56	31,2	schwach rauh
19,2	49	31,8	glatt
21,3	46,7	32	glatt
25,6	42	32,4	glatt

Praktisch die gleichen Ergebnisse werden erhalten , wenn in den obigen Massen Glasfasern verschiedener Durchmesser sowie verschiedener Zusammensetzung verwendet werden.

Beispiel 3

Eine zur Zeit bevorzugte anpassungsfähige Füllmasse ist die folgende:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
Glas-Kügelchen (Durchschnittsdurchmesser 30 μ , Größenverteilung etwa 5 - 50 μ , $n_D = 1,525$)	48
Glasfasern (Länge etwa 4 mm, Durchmesser ungefähr 13 μ , $n_D = 1,516$)	17
Bindemittel (enthält 0,1 % fluoreszierendes Pigment), $n_D = 1,534$ vor dem Härten und 1,552 nach dem Härten 909817/0683	28

BestandteilGew.-%

Lithiumaluminiumsilikatpulver (40 % Eucryptit
und 70 % Spodumen), $n_D = 1,52 - 1,548$

7

Die Glasfasern und das Lithiumaluminiumsilikatpulver,
die den Zwischenraum füllstoff bilden, tragen zur Glatt-
heit und Oberflächenhärte der gehärteten Füllmasse bei.

Das Bindemittel wird in Form einer zweiteiligen
Masse hergestellt; der eine Teil weist die folgende Zusam-
mensetzung auf:

Teil IBestandteilGew.-%

Bisphenol A

37,1

Glycidylmethacrylat

50,9

N,N-Dimethyl-p-toluidin

0,9

Methylmethacrylat

10,0

Triphenylbor-Ammoniak-Komplex

1,0

Fluoreszierendes Pigment (USA-Patentschrift

2 481 344, unter der Bezeichnung "Ottalume

0,1

2115" von der Ottawa Chemical Company erhältlich)

Teil IIBestandteilGew.-%

Methylmethacrylat

28,5

Methacrylsäure (mit einer solchen Reinheit,
da sie bei Raumtemperatur fest ist)

66,5

Triphenylbor-Ammoniak-Komplex

1,0

Benzoylperoxyd

4,0

909817/0683

Bei der Herstellung des Teils I wurden die erstgenannten drei Bestandteile in der oben beschriebenen Weise umgesetzt und sodann die übrigen Substanzen zugegeben. Zu dem hierbei erhaltenen Harz werden die festen Füllstoffe gegeben.

Zur Verwendung des zweiseitigen Gemisches in eine härtbare Füllmasse wird der Teil I, mit dem die festen Füllstoffe vermischt worden sind, mit dem Teil II mit Hilfe eines Spatels oder dgl. in einem Verhältnis von etwa 1 Tropfen Teil II auf 1,5 g Teil I (einschließlich Füllstoffe) vermischt. Das Mischen läßt sich innerhalb einiger weniger Sekunden bewerkstelligen, da die beiden Teile leicht mischbar sind und die Polymerisation nahezu sofort beginnt. Es wird eine härtbare Füllmasse erhalten, die durchscheinend ist und einen gräulichen neutralen Farbton aufweist. Da sie innerhalb eines Zeitraumes von weniger als etwa 10 Minuten härtet, wird sie sofort nach dem Mischen und ehe Gelierung eintritt, d.h. innerhalb von 2 Minuten nach dem Mischen, in die zu füllende Zahnhöhle gebracht.

Vor der Einbringung der Masse sollte die Zahnhöhle mit einem geeigneten, vorzugsweise durchsichtigen Austreichmittel behandelt werden, um möglichen Reaktionen der Pulpa mit dem Bindemittel zu verhindern. Ein geeignetes Austreichmittel, das zum Austreichen von

mit dieser Masse zu füllenden Vorderzähnen verwendet werden kann, ist eine 10 %ige Lösung eines Vinyliden-chlorid-Acrylnitril-Mischpolymerisats in Aceton.

Nach dem Füllen und Härten kann die Oberfläche der gehärteten Füllung nach üblichen Verfahren geglättet bzw. veredelt werden. Die erhaltenen Füllungen ahmen den umgebenden Zahnschmelz derart nach, daß die Füllung in den meisten Fällen visuell nicht feststellbar ist.

Diese Masse weist einen Klarheitsindex von etwa 4,5 auf. Wie oben angegeben, befindet sich dies gut innerhalb des Bereichs, der für Vorderzahnfüllungen als wünschenswert anzusehen ist. Für Füllungen von hinteren Zähnen, wo überlegene Anpassungseigenschaften nicht erforderlich sind, kann auch noch mit einem Klarheitsindex im Bereich von 1 - 8 eine anpassungsfähige Füllung erhalten werden, die den undurchsichtigen Füllungen des Standes der Technik überlegen ist.

Überlegene Ergebnisse werden erhalten, wenn Glaskügelchen mit einem Brechungsindex $n_D = 1,50 - 1,55$ und einen Durchmesser von $5 - 50 \mu$ etwa 40 - 60 Gew.-% der Masse ausmachen und die kleineren, unregelmäßig geformten festen Zwischenraumfüllstoffe, wie z.B. das Gemisch aus Glasfasern und Lithiumaluminiumsilikatpulver, in einer Menge bis zu etwa 10 - 30 % vorliegen. Das Bindemittel

sollte in einer Menge von mindestens etwa 15 Gew.-%
der Masse vorliegen, damit die Masse verarbeitet werden
kann. Andererseits sollte die Bindemittelmenge 40 % der
Masse nicht überschreiten, da die Masse dann zu fließ-
fähig sein kann.

909817/0683

Patentansprüche

1. Lichtbrechende und lichtstreuende, an Ort und Stelle härtbare Zahnfüllmasse, die von farbigen Pigmenten praktisch frei ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einer Vielzahl von praktisch unabhängigen, durchsichtigen und farblosen Phasen besteht, deren Brechungsindizes nach dem Härten in Kombination eine durchscheinende Masse ergeben, wobei mindestens eine dieser Phasen vor und nach dem Härten kontinuierlich ist und an der Zahnschmelz haftet und in Kombination mit diskontinuierlichen Phasen vorliegt, die nach dem Härten solche optischen Eigenschaften ergeben, daß sich die Füllung der Färbung der Zahnoberfläche anpaßt und den normalen Zahnschmelz der jeweils vorliegenden Färbung nachahmt.

2. Zum Direktfüllen geeignete Zahnfüllharzmasse nach Anspruch 1, deren Härtung vor der Aufbringung auf die Zahnstruktur eingeleitet wird und die vorher wochenlang gelagert werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse kugelförmige, praktisch durchsichtige und farblose Teilchen in Kombination mit einem härtbaren Bindemittel enthält, wobei das Bindemittel und die Teilchen

909817/0683

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1967)

unterschiedliche Brechungsindices aufweisen und wobei die Kombination innerhalb von etwa 2 - 10 Minuten nach dem Einleiten des Härtungsvorganges zu einer festen, durchscheinenden Füllung härtet.

3. Zahnfüllharzmasse nach Anspruch 2, bei der die Härtung vor der Aufbringung auf einen Zahn eingeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse eine Mischung aus etwa 50 - 90 Gew.-% eines festen, praktisch durchsichtigen und farblosen Füllstoffes, von dem zumindest ein größerer Mengenanteil in Form von kleinen Kugeln vorliegt, und etwa 10 - 50 Gew.-% eines praktisch farblosen und durchsichtigen polymerisierbaren Bindemittels enthält.

4. Zahnfüllharzmasse nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein polymerisierbares Monomeres enthält und daß die Füllmasse im wesentlichen aus einer Kombination - in einem polymerisierbaren Bindemittel aus insgesamt etwa 50 - 90 Gew.-% eines Gemisches aus etwa 10 - 50 Gew.-% eines glasartigen Faserfüllstoffes und etwa 35 - 75 Gew.-% eines praktisch durchsichtigen und farblosen anorganischen kugelförmigen Füllstoffes mit einem Größenbereich von etwa 5 - 100 μ besteht, wobei sich die Gew.-% Angaben auf die Masse beziehen.

5. Verfahren zur Wiederherstellung der normalen Konturen eines Zahnes, der in seinem Schmelz Lücken aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man mit dem Zahnbein und dem Zahnschmelz, die diese Lücken bilden, eine sofort härtbare Masse verbindet, die eine praktisch unpigmentierte Kombination aus praktisch farblosen glasartigen Teilchen und einem praktisch farblosen Bindemittel enthält, wobei die Kombination solche optischen Eigenschaften aufweist, daß sie beim Härten die Färbung der umgebenden Zahnschmelz annimmt, und daß man die Masse zu den gewünschten Konturen verformt und die Masse härten läßt.

6. Kombination aus einem Zahn und einer anpassungsfähigen, in dem Zahn verfestigten Füllung, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllung praktisch farblos und durchsichtige Teilchen und eine praktisch farblose, durchsichtige Matrix enthält, die in Kombination solche optischen Eigenschaften aufweisen, daß die Füllung die Färbung der angrenzenden Zahnoberfläche annimmt und dadurch diese Färbung nachahmt.

7. Zum Direktfüllen geeignetes Zahnfüllharz, das vor seiner Verwendung wochenlang gelagert werden kann und dessen Härtung unmittelbar vor der Aufbringung auf die

Zahnstruktur eingeleitet wird, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus kugelförmigen und nicht-kugelförmigen, praktisch durchsichtigen und farblosen Teilchen in Kombination mit einem härtbaren Bindemittel enthält, wobei die Kombination innerhalb von etwa 2 - 10 Minuten nach dem Einleiten des Härtungsvorganges zu einer festen, durchscheinenden Füllung erhärtet, die die Farbe des an die Füllung angrenzenden Zahnschmelzes annimmt und nachahmt.

8. Zum Direktfüllen geeignetes Zahnfüllharz, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer lichtbrechenden und lichtstreuenden, an Ort und Stelle härtbaren Masse besteht, die von farbigen Pigmenten praktisch frei ist und die im wesentlichen aus einer Vielzahl von praktisch unabhängigen, durchsichtigen und farblosen Phasen besteht, deren Brechungsindizes nach dem Härten in Kombination eine durchscheinende Masse ergeben, wobei mindestens eine dieser Phasen vor und nach dem Härten kontinuierlich ist und an der Zahnsubstanz haftet und in Kombination mit diskontinuierlichen Phasen vorliegt, die nach dem Härten dazu dienen, das einfallende Licht bei praktisch jedem Einfallswinkel von den Außenflächen zu den eingeschlossenen Zahnoberflächen zu leiten und das von der

Zahnoberfläche reflektierte Licht ohne Zerlegung in die Spektralfarben und ohne Fokussierungseffekte in der Masse an die Außenfläche zurückzuleiten, wodurch sich die Füllung der Färbung der Zahnoberfläche anpasst und den normalen Zahnschmelz der jeweils vorliegenden Färbung nachahmt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Harzmasse, die zum Füllen von Zahnhöhlungen brauchbar ist und die Farbe des umgebenden Zahnmaterials nachahmt, dadurch gekennzeichnet, daß man ein praktisch farbloses und durchsichtiges, härtbares Harz und einen praktisch farblosen und durchsichtigen, festen Füllstoff, die unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen, kombiniert, wobei der größere Teil des Füllstoffes aus anorganischen, kugelförmigen Teilchen mit einem Größenbereich von 1 - 100 μ besteht und wobei die Masse zu einer festen, durchscheinenden Füllung härtet, die die Farbe ihrer Umgebung annimmt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Füllstoff aus einem Gemisch von glasartigen, kugelförmigen Teilchen und anderen festen Teilchen besteht, die die Zwischenräume zwischen den kugelförmigen Teilchen auszufüllen vermögen.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz eine polymerisierbare organische Substanz enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 9 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse den festen Füllstoff in einer Menge von 50 - 90 % enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 9 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Füllstoff glasartige Fasern zur Füllung der Zwischenräume enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 10 - 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Zwischenraumfüllstoff Lithium-aluminumsilikat enthält.

15. Verfahren zur Anwendung einer sofort härtbaren Masse, die aus einer Mischung aus praktisch durchsichtigen und farblosen, glasartigen Teilchen und einem praktisch farblosen und durchsichtigen Bindemittel besteht, als Zahnfüllmasse, wobei die Masse solche optischen Eigenschaften aufweist, daß sie beim Härten die Färbung ihrer Umgebung annimmt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Masse zwecks Wiederherstellung der normalen Konturen eines Zahnes, der in einem Zahnschmelz Lücken

909817/0683

aufweist, in die zu füllende Zahnhöhle einbringt und die Masse härten läßt, wobei die Masse an dem Zahnbein und an dem Zahnschmelz, die diese Lücke bilden, haftet.

16. Mischung zur Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus 50 - 90 Gew.-% eines festen, praktisch durchsichtigen und farblosen Füllstoffs, der zumindest zum größeren Teil in Form von kleinen Kügelchen vorliegt, und etwa 10 - 50 Gew.-% eines praktisch farblosen und durchsichtigen polymerisierbaren Bindemittels enthält, wobei die Masse praktisch frei von Pigmenten ist und zu einer durchscheinenden Füllung härtet, die die Farbe des umgebenden Zahnmaterials annimmt und nachahmt.

17. Verwendung der Mischung gemäß Anspruch 16 als zum Direktfüllen geeignetes Zahnfüllharz, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung der Masse vor der Aufbringung auf einen Zahn eingeleitet wird.